

夏みかんより新苦味物質の単離¹

附 ビタミンC含有苦味除去果汁について

Isolation of a New Bitter Substance from *Citrus Natsudaidai* (So-Called *Natsumikan*) with Reference to Preparation of Bitterness-Free and Vitamin C Containing *Natsumikan* Juice

稲垣長典 (Choten Inagaki)

Laboratory of Nutrition-Chemistry, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University

Résumé

The author has isolated a newly crystalline bitter substance from *Citrus Natsudaidai* (so-called *Natsumikan*) which has the composition of $C_{24}H_{32}O_8$. The chemical and physical nature of this bitter substance has been studied. The crystal of this substance obtained by crystallization from 95% alcohol or acetone melts at 274-275°.

Extraction of the crystalline substance

The exocarp and endocarp of *Citrus Natsudaidai* are extracted with 65-70% alcohol, and after the solvent has been distilled off, the residue is taken up in water and the impurities are removed by lead acetate solution. After the excess of lead has been removed by hydrogen sulfide, the solution is concentrated to obtain beautiful sexangle plate crystals.

It is easily soluble in chloroform and acetone. It is soluble in warm ethyl alcohol, butyl alcohol and benzol, but is difficultly soluble in cold water, ether and petroleum ether.

Sample (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.560	8.640	2.075	66.2	6.52
3.454	8.395	2.020	66.3	6.54

Mol. Wt. 448
 $[\alpha]_D^{15} = -104^\circ$ (in alcohol)

It has reducing property, but does not give color reactions toward HCl and metallic Mg. It has color reaction by Molisch's and Naumann's tests.

Its solution has bitterness-free taste at above pH 4.6 and the bitter crystals are easily soluble in chloroform and acetone and are absorbed with bentonite or Japanese acidic clay.

¹ Contribution from Department of Food & Nutrition, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, No. 2

Natsumikan Juice, which has bitterness-free taste and contains vitamin C, is prepared by amyl-alcohol treatment or bentonite treatment (added 5-10%, stirring for 30 minutes).

緒 言

夏みかんの苦味成分については従来殆んど研究が行われていない。唯辻村氏 (1927) が夏みかんのビタミン C 研究中に苦味性配糖体なる Naringin の存在を報告している。その他の柑橘類の苦味物質としては「だいたい」中の配糖体なる Aurantiamarin (1938), ネーブルオレンジ中の Isolimonin (1938), グレープフルーツ中の Naringin (1918) 等が知られている。著者は夏みかん外皮及び瓢囊より従来の文献に現われていない新苦味物質を結晶状に分離したるを以つて、ここに報告する。附としてビタミン C 含有苦味除去果汁の製造法についても述べる。

実 験 の 部

(I) 苦味物質の単離及び性質

(1) 苦味物質の単離

(a) 夏みかん外皮より分離する方法

夏みかん外皮の白色部は果肉部に比し、苦味強き故に、この外皮より苦味物質を単離せんとして実験を行つた。

即ち夏みかん外皮 1.6 kg を肉挽器にて細刻し、之に 65% 酒精 5 L を加え室温にて 1 晩放置浸出後濾過し、濾液を分ち残滓に再び 65% 酒精 3.5 L を加え湯煎上加熱浸出すること 2.5 時間の後濾過し、濾液を前回の浸出液と合す。該浸出液に中性酢酸鉛溶液を加え生ずる沈澱を除去し、濾液は加温しつつ硫化水素を通じ硫化鉛の沈澱を除去すれば、黄金色の濾液を得る。之れを減圧下に濃縮し約 500 cc となし約 1 ヶ月間冷庫に静置すれば結晶を生ず。この結晶を分ち 95% 酒精より再結晶精製を繰返せば m. p. 274~275°(dec) の六角板状の光輝ある結晶約 50 mg を得る (結晶写真参照)。

(b) 夏みかん瓢囊より分離する方法

夏みかんのペクチン質利用の目的にて果肉部を压榨し、果汁を除去した残滓に等量の N/20 塩酸を加え 80° 30 mins. 浸出し压榨せる液を噴霧乾燥して得た苦味強き粗製粉末ペクチンを原料として Ralph, H. Higby (1938) がネーブル・オレンジより分離した方法により苦味物質結晶を得た。即ち前述の如くして得た粗製粉末ペクチンに 70% 酒精を加え、加熱浸出すれば、殆んど全部の苦味物質は酒精部に移る。この酒精溶液を減圧濃縮し、酒精を除去したる飴状物に水を加え溶解す。この水溶液をベンゾールにて浸出し、ベンゾール可溶部を分ち水にて十分に洗いたる後、減圧にて濃縮し、3 倍量の石油エーテルを加えれば絮状沈澱を生ず。この沈澱を酒精にて再結晶精製を行えば前同様 m. p. 274~275° (dec) の結晶を得る。

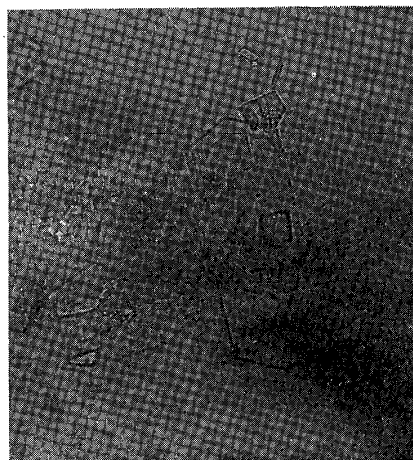


Fig 1 結晶写真

(2) 新に分離せる苦味物質の物理的並化学的性質

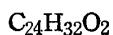
上述の如くして得た苦味物質の諸性質を記せば次の如し。

- 溶融点 274~275° (分解)
- 結晶状 光輝ある六角板状 (写真参照)
- 溶解度 冷水, エーテル, 石油エーテル……………不溶
 温エチルアルコール, ブチルアルコール } ……………可溶
 アミルアルコール, ベンゼール }
 クロロホルム, アセトン……………易溶
- 比旋光度 $[\alpha]_D^{15} = -104^\circ$
- 分子量 454 (ラスト氏法)

試料	樟腦	降下度
8.5 mg	88.2 mg	8.5°C

元素分析結果

試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C%	H%
3.560	8.640	2.075	66.2	6.52
3.454	8.395	2.020	66.3	6.54



尙別に N の検出を行つたが陰性であつた。

本結晶は冷水には殆んど不溶なるため結晶そのままを味はつたのでは殆んど苦味を感じざるも、之を熱水に溶解するか、又は少量の酒精に溶解したる後、水を加え稀釈して味えば著しく苦味を感じる。又本物質はフェーリング液を還元せざるも、 α -Naphthol による Molisch's test, 及び Resorcin による Naumann's test は共に陽性である。尙一般に「フラバノール」化合物の示す塩酸と金属マグネシウムによる呈色反応を示さず、現在までに報告されているいずれの苦味物質とも一致しない。

(3) 鹼化と苦味との関係

本苦味物質結晶をアルカリ性アルコールにて加熱鹼化せるものは冷水に可溶となり、全く苦味を消失す、之を再び酸性となし放置せば苦味を生じ溶液の濃度大なる場合には結晶を生ず。

鹼化により苦味を消失せるものが酸の作用により再び苦味を生ずる際の pH には如何なる限界があるかを知らんとして次の実験を行つた。

即、苦味物質 15 mg に C₂H₅OH 10 cc, N/10 NaOH 4 cc を加え、逆流冷却器を付し、盪煎上にて 2 時間加熱したる後 N/10 H₂SO₄ にて中和し pH 5.0 として C₂H₅OH を逐い出し、水を加え 100 cc とする。本溶液を味うに全く苦味を感じず完全に苦味の消失せることを知る。

pH	苦味状態
6.2	苦味全くなし
5.4	同上
4.6	同上
3.6	稍苦味あり
2.9	苦味強し

本溶液を 1 cc 宛分取し、之に左の如く種々の pH を異にせる Mc Ilvain 緩衝液を 5 cc 加え、湯煎上に 30 分間加熱し、その苦味を比較せる結果は左の如くである。

即ち左の成績より見るに鹼化により苦味を消失したものを再び酸性となす場合には pH 4.6 迄は苦味を感じざるも、更に pH を低下せしむれば再び苦味を呈するものである。

(II) 夏みかん果汁中の苦味除去法

夏みかん果汁中の苦味物質の諸性質については前述の如くであるが、その苦味除去法と

して考えられる方法には次の2種がある。即ちその第1は適當なる溶剤又は吸着剤を使用する方法であり、第2は一度アルカリ性となし苦味を消失せしめた後再び中和し、ほぼ中性となす方法である。然しビタミン C 利用の目的には前者が適當である。

(1) 溶剤による苦味除去法

苦味物質が溶解し、ビタミン C を溶解せざる溶剤にてビタミン C に富む果汁を処理すれば、僅かのビタミン C の損失にて大部分の苦味を除去することが出来る。溶剤としてはアミルアルコールが適當である。この場合の浸出時間と果汁の苦味及びビタミン C との関係を第1表に示す。

第1表 浸出時間と苦味との関係

浸出時間 (時)	果汁のビタミン C		ビタミン C の損失		苦味程度
	浸出前 mg%	浸出後 mg%	mg%	%	
1.0	101	97	7	6.9	僅に苦し
1.5	124	114	10	8.1	殆んど苦味なし
3.0	120	92	28	23.4	同上

上表の如く適當なる方法によりアミルアルコールにて果汁を処理すれば、比較的ビタミン C の損失少くして大部分の苦味を除去することが出来る。

(2) 吸着剤による苦味除去法

吸着により苦味の除去を行わんとし、水酸化アルミニウム、ベントナイト、酸化マグネシウム、酸性白土を用いて苦味除去試験を行つた。

この中ベントナイト、酸性白土は苦味吸着力大である。

ベントナイトの前処理

使用ベントナイトは山形県産ベントナイトを用い、予め 4N 塩酸にて沸騰点にて4時間処理し、充分水洗したる後 120°C にて3時間乾燥し使用した。

吸着操作時の pH、添加量、作用時間を決定するため次の実験を行つた

(a) pH の影響

先づ吸着処理を行う際の果汁の pH が苦味吸着及びビタミン C 減少量に及ぼす影響について実験した。即ち塩酸及び炭酸石灰により種々 pH を異らしめたる果汁 50 cc を 100 cc エルレンマイヤーフラスコに取り、之に 5 g のベントナイトを加え室温にて約3分間振盪し10分放置したる後濾過し、濾液の C 及び苦味を検したる結果を第2表に示す。

第2表 吸着時における pH と苦味との関係

番号	種別	pH	果汁の C (mg)		C の損失		苦味程度
			処理前	処理後	mg%	%	
1	HCl 添加	2.3	38.1	30.8	7.3	19.3	原汁の 30%
2	同上	3.2	38.1	30.8	7.3	19.3	同上
3	そのまま	3.7	38.1	30.8	7.3	19.3	同上
4	CaCO ₃ 添加	4.7	32.7	22.5	11.0	34.0	原汁の 60%
5	同上	5.3	30.2	23.2	7.0	23.3	同上

苦味程度は原料に順次水を加え被検液と同程度の苦味を呈する迄稀釈する。原汁を 100 として表わす。即ち上の結果より pH の低い程苦味の除去が完全で、然も C の減少も少い。pH 3.0 以下が適當である。

(b) ベントナイト添加量

ベントナイトの適当なる使用量を知らんとし、添加量を異らしめ前回同様の実験を行った。pH は 2.8 である。

第3表 ベントナイト量と苦味との関係

番号	果汁に対する ベントナイト量 (%)	果汁の C	C の損失		苦味程度
		mg%	mg%	%	
1	20	28.9	10.1	25.9	原汁の 30%
2	10	32.5	6.5	16.7	同上
3	5	34.7	4.3	11.0	原汁の 40%
4	2	36.3	2.7	6.9	原汁の 60%
5	0	39.0	—	—	原汁の 100%

以上の成績より見ればベントナイトの添加量は原果汁の 10% を適当と認められる。

(c) 吸着時間

以上二つの実験より吸着操作時の pH 及びベントナイト添加量を知りたるため次に適当なる吸着時間を求めんとして実験した。

即ち果汁 350 cc を 500 cc 容エルレンマイヤーフラスコに入れ攪拌しながらベントナイト 35 g を加え、炭酸ガスを通じ空気を排除しつつ攪拌し一定時間毎に試料を取り出し濾過し、濾液の苦味及 C 量を検した結果を第 4 表に示す。

第4表 吸着処理時間と苦味との関係

番号	時間	果汁中の C	C の損失		苦味程度
		mg%	mg%	%	
1	0	40.0			何れも原液の約30%となるも吸着時間5分のもは他に比して苦味強し
2	5 min.	36.3	3.7	9.3	
3	30 "	35.5	4.5	11.2	
4	1 hr.	34.7	5.3	13.2	
5	3 hrs.	32.5	7.5	18.7	
6	5 "	32.5	7.5	18.7	

以上の結果より見るに苦味物質の吸着は殆んど最初の 30 分間以内に行われ、然もこの間ビタミン C の損失は 10% 内外に過ぎないが、その後は時間を経ると共にビタミン C の損失が増加する故、処理時間は 30 分を最も適当と認められる。

要するに夏みかん果汁の苦味を除去し、然もビタミン C を残存せしめる方法は、夏みかん果汁を pH 3.0 以下に調整し（通常は原果汁そのままより）酸処理ベントナイト 5~10% 添加し、30 分間よく攪拌し、濾別すれば目的を達し得る。

最後に元素分析をお願いした理研・鈴木(梅)研究室のマイクロ分析室の方々に深謝する。

文 献

- 辻村みちよ： 1927 理研彙報, 6: 1115
 高瀬豊吉： 1938 植物成分の研究, 140
 Ralph, H. Higby: 1938 J. Am. Chem. Soc. 60: 3013
 Haryer, F. Zoller: 1918 Ind. Eng. Chem. 10: 364